

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-213839

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月19日

B 01 J 13/02

A-8317-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 均一に被覆された複合体粒子の製造方法

⑮ 特 願 昭61-57806

⑯ 出 願 昭61(1986)3月14日

⑰ 発 明 者 菅 谷 護 東京都港区赤坂4丁目10番33号 ヘキスト合成株式会社内
 ⑰ 発 明 者 安 斎 誓 東京都港区赤坂4丁目10番33号 ヘキスト合成株式会社内
 ⑱ 出 願 人 ヘキスト合成株式会社 東京都港区赤坂4丁目10番33号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名

明 細 書

1 発 明 の 名 称

均一に被覆された複合体粒子の製造方法

2 特 許 請 求 の 範 囲

1 (A) 荷電した無機質粒子又は高分子粒子からなるコア粒子と、

(B) コア粒子より小さく、かつ反対に荷電した無機質粒子又は高分子粒子からなるシェル形成用粒子を、シェル形成用粒子の数をコア粒子の数で割った粒子数比(R)が

$$(R) > \frac{4\pi (a+b)^2}{2\sqrt{3} b^2} \times 0.5$$

〔 a = コア粒子の平均半径
 b = シェル形成用粒子の平均半径 〕

を満足する割合で、分散液状態で混合するこ

とを特徴とするコア粒子をシェル形成用粒子で均一に被覆された複合体粒子の製造方法。

2 I (A) 荷電した無機質粒子又は高分子粒子からなるコア粒子と、

(B) コア粒子より小さく、かつ反対に荷電した無機質粒子又は高分子粒子からなるシェル形成用粒子を、シェル形成用粒子の数をコア粒子の数で割った粒子数比(R)が

$$(R) > \frac{4\pi (a+b)^2}{2\sqrt{3} b^2} \times 0.5$$

〔 a = コア粒子の平均半径
 b = シェル形成用粒子の平均半径 〕

を満足する割合で、分散液状態で混合してコア粒子をシェル形成用粒子で均一に被覆した粒子とし、この粒子を2次コア粒子として、II 2次コア粒子より小さく、かつ反対に荷電した無機質粒子又は高分子粒子からなる2次

シェル形成用粒子を、2次シェル形成用粒子の数を2次コア粒子の数で割った粒子数比(R')が

$$(R') > \frac{4\pi (a' + b')^2}{2\sqrt{3} b'^2} \times 0.5$$

$$\left[\begin{array}{l} a' = 2 \text{次コア粒子の平均半径} \\ b' = 2 \text{次シェル形成用粒子の平均半径} \end{array} \right]$$

を満足する割合で、分散液状態で混合することを1回以上繰り返すことを特徴とする2次コア粒子を2次シェル形成用粒子で均一に被覆された複合体粒子の製造方法。

- 3 高分子粒子がソープフリー製法によってえたものである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の複合体粒子の製造方法。

3 発明の詳細な説明

ルの改質や、

(ロ) 高エネルギー電子線を用いて、無機質粒子表面にビニルポリマーを結合させる改質や、
(ハ) 無機物に重合開始剤、モノマー、ポリマーなどを吸着させた後、懸濁重合や乳化重合して改質する方法などがあるが、これらの改質法は均一に被覆できない許りでなく、工程が複雑になったりするという欠点がある。ことに、(ハ)は無機物に対する樹脂の複合化が不十分であったり、また、ポリマーのみの生成が多かったりして収率が低いという欠点があった。

[課題解決の手段]

本発明者らは、かかる改質方法の必要性和その問題点に鑑み、無機質粒子の表面を高分子粒子で均一に被覆するばかりでなく、高分子粒子の表面を無機質粒子で均一に被覆したり、あるいは無機質粒子を無機質粒子で、又は高分子粒子を高分子粒子で均一に被覆した複合体粒子をうるべく鋭意研究を重ねた結果、反対に荷電した粒子を特定の条件で混合することによりきわ

[発明の目的]

本発明は、無機質粒子又は高分子粒子からなるコア粒子の表面を、無機質粒子又は高分子粒子からなるシェル形成用粒子で均一に被覆した複合体粒子の製造方法および該複合体粒子をコア粒子として、更にシェル形成用粒子で均一に被覆することを1回以上繰り返した複合体粒子の製造方法に関する。

[従来技術とその欠点]

従来、無機物と樹脂を配合して加工性の改善、物理的特性の改良、耐熱性の付与、難燃性の付与、耐薬品性及び電気的性質の向上などが試みられてきた。しかしながら、樹脂と無機質微粒子を単に混合するだけでは無機質微粒子の樹脂への分散が困難なため、不均一な複合体しかえられず、従って各種特性にムラが生じるという欠点がある。又、改良法として、

(イ) 無機物を粉砕しながら新生表面の活性によって、モノマーをグラフトさせるか、又はポリマーを切断しながらグラフトさせるメカノケミカ

めて強固にかつ均一に被覆された複合体粒子がえられることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は、(A) 荷電した無機質粒子又は高分子粒子からなるコア粒子と、(B) コア粒子より小さく、かつ反対に荷電した無機質粒子又は高分子粒子からなるシェル形成用粒子を、シェル形成用粒子の数をコア粒子の数で割った粒子数比(R)が

$$(R) > \frac{4\pi (a+b)^2}{2\sqrt{3} b^2} \times 0.5$$

[a = コア粒子の平均半径、b = シェル形成用粒子の平均半径]を満足する割合で、分散液状態で混合することを特徴とするコア粒子をシェル形成用粒子で均一に被覆した複合体粒子の製造方法、およびこれを複数回繰り返して多層に被覆した複合体粒子を製造する方法である。

[構成の説明]

本発明において、無機質粒子又は高分子粒子が、他の無機質粒子又は高分子粒子で均一に被覆された複合体粒子をつくる要件としては、

(1)被覆する粒子(以下、シェル形成用粒子という)は被覆される粒子(以下、コア粒子という)より小さいことが必要である。

しかして、粒径分布は狭い方がより均一に被覆される。

(2)シェル形成用粒子とコア粒子は分散液状態で混合しなければならない。

(3)シェル形成用粒子とコア粒子は互いに反対に荷電していなければならない。そのためには、分散液のpHが重要なポイントとなることがある。

(4)シェル形成用粒子およびコア粒子は、無機質粒子、高分子粒子のいずれでもよい。しかし、実用上は無機質粒子を高分子粒子で被覆した複合体粒子、又は高分子粒子を無機質粒子で被覆した複合体粒子が好ましい。

(5)均一に被覆するための最も大切な要件は、シェル形成用粒子とコア粒子の粒子数の比、すな

わちシェル形成用粒子の数をコア粒子の数で割った粒子数比(R)が次式を満足することである。

$$(R) > N \times 0.5$$

$$\left[\text{但し、} N = \frac{P}{Q} = \frac{4\pi(a+b)^2}{2\sqrt{3}b^2} \right]$$

N : コア粒子1ケの表面を最密に被覆するに要するシェル形成用粒子の数

P : コア粒子1ケの表面に、シェル形成用粒子が被覆したときの表面積 = 半径(a+b)の球面 = $4\pi(a+b)^2$ …… (第1図)

Q : シェル形成用粒子がコア粒子の表面を最密に被覆したときのシェル形成用粒子1ケ当りの占める方形の面積 = $2b \times \sqrt{3}b = 2\sqrt{3}b^2$ …… (第2図)

$\left[\begin{array}{l} a = \text{コア粒子の平均半径} \\ b = \text{シェル形成用粒子の平均半径} \end{array} \right]$
本発明に於て、均一に被覆するということは

最密に被覆する必要はなく、偏りなく、平均的に被覆していることが大切である。そのためには(R)はNの50%以上、好ましくは70%以上でなければならない。これを模型図として示すと第3図のようになる。

(R)がNの50%未満では、露出部分が多くなり、そのため大きい凝集体を形成することになる。これを模型図として示すと第4図のようになる。すなわち、露出しているコア粒子の負のイオン性により疎らに被覆した正の粒子を介して他のコア粒子が密着し、凝集して大きい凝集体となる。(R)の上限はとくに制限はないが、余分のシェル形成用粒子はいたずらに浮遊しているだけであるから、実用的には150%程度が適当である。

本発明で用いる無機質粒子としては、金、銀、銅、鉄、アルミニウムなどの金属粉、シリカ、アルミナ、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛などの金属酸化物、炭酸カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸バリウムなどの塩などが適当である。

しかして、これらの無機質粒子は、平均粒径0.005~100 μ mのものが適当である。

本発明で用いる高分子粒子としては、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、酢酸ビニル-エチレンコポリマー、酢酸ビニル-(メタ)アクリル酸エステルコポリマー、スチレン-(メタ)アクリル酸エステルコポリマー、酢酸ビニル-ベオバ(シェル化学特製のビニルエステル)コポリマーなどの熱可塑性高分子粒子やポリエステル、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂などの熱硬化性高分子粒子などがある。これらの高分子粒子は、平均粒径0.01~50 μ mのものが適当である。

これらの粒子の分散液としては水性分散液が最もよいが、イオンに解離できる程度の水分が含有されていれば非水性分散液でもよい。使用できる非水溶剤としてはシクロヘキサン、ヘプタン、ヘキサンなどの無極性有機溶剤が好まし

い。

無機質粒子の分散液を作るには、前述の無機質物質を粉碎し、三本ロール、ペブルミル、超音波分散などの公知の方法で水又は含水した非水溶剤に分散させるか、又はコロイドゾル合成法により合成すればよい。

このようにして、粒子径 $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の無機質粒子の分散液がえられる。

えられた分散液は無機物質の種類によって正又は負に荷電しているが、中にはpHを変えることによって電位が変り、負又は正に変わるものがある。このような荷電は、水素イオン、水酸イオン、電位決定イオン、又は高原子価を有する対イオンによってもたらされる。その強さは電位として測定することができる。このことは後述する高分子粒子についても同様である。

高分子粒子の分散液は、乳化重合法や懸濁重合法によって作ることができる。又、ポリマーを後乳化することによっても作ることができる。このようにして平均粒子径 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲

以上の使用が好ましい。0.01重量部未満ではえられた粒子の帯電量が不足し、本発明の目的に使用できない。

正のポリマー末端を与える重合開始剤としては、たとえば2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩などがあげられる。負のポリマー末端を与える重合開始剤としては、たとえば過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどがあげられる。これらの重合開始剤は、ラジカル重合性単量体100重量部に対して0.01~20重量部、ことに0.2~10重量部の使用が好ましい。

また、正又は負のポリマー末端を与えない重合開始剤、たとえば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリルなどを併用してもよい。

カチオン性の重合性乳化剤としては、アルキルジメチルアンモニウムクロライドとアリルエーテル化合物との合成化合物があり、アニオン性の重合性乳化剤としては、アルキルアリルスルホサキシネートのアルカリ塩や、ビニルスル

の高分子粒子の分散液がえられる。

えられる分散液は、組成や製法によって正又は負に荷電させることができる。荷電させる方法としては、カチオン性又はアニオン性単量体、および正又は負のポリマー末端を与える重合開始剤、およびカチオン性又はアニオン性の重合性乳化剤のいずれかを選択的に単独又は併用して、必要により非イオン性単量体や他の乳化剤とともにラジカル重合する方法が用いられる。

カチオン性単量体としては、たとえばジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどがあげられ、アニオン性単量体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸などがあげられる。これらのイオン性単量体はそれぞれ単独で重合してもよく、又他の非イオン性単量体と組合せて用いてもよい。

イオン性単量体だけで荷電させるためには、非イオン性単量体100重量部に対して、イオン性単量体0.01重量部以上、ことに0.2重量部

ホン酸のアルカリ塩などがある。勿論他の乳化剤と併用してもよい。

しかし乍ら、重合性乳化剤を使用するか又は全く乳化剤を使用せずに重合した、所謂ソープフリー重合法でえられた乳化重合体は、とくに均一に被覆された複合体粒子を作るために好適である。

本発明の複合体粒子を作るには、無機質粒子を高分子粒子で均一に被覆した複合体粒子を作る場合を例にとって説明すると、たとえば水に分散させた、平均粒子径 $1.5 \mu\text{m}$ のシリカ粒子のごとき無機質粒子をコア粒子として選び、その表面を正又は負に帯電させるために酸又は塩基を加え攪拌混合してpHを調整し、目的の電荷、たとえば負に帯電させる。つぎに、同一pHで正に荷電している、たとえば水に分散させた平均粒子径 $0.3 \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子をシェル形成用粒子として選び、この場合Nは130なので、この粒子数をシリカ粒子に対して $130 \times 0.5 = 65$ 以上になるように両方の分散液を調整して混

合し、緩やかに10分～2時間攪拌すればコア粒子にシェル形成用粒子がきわめて均一に、かつ強固に付着し、無機質粒子を高分子粒子で均一に被覆した複合体粒子の分散液がえられる。

両分散液を混合する場合、硫酸カリウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウムなどの無機電解質を添加すると、より均一に、かつ緻密に被覆することができる。これは無機電解質がシェル形成用粒子のシャドー効果を減少させるため被覆率の増加をもたらすものと考えられる。

また、ソープフリー製法による高分子粒子分散液を使用すると、より均一に、かつ強く被覆することができる。これは高分子分散液中にポリビニルアルコール、メチルセルロースなどの高分子物質や、その他いわゆる乳化剤が含まれていないので、これらによる被覆の阻害がないためと考えられる。

又、本発明によればさらに多層に複合した粒子を作ることができる。その製造方法としては、前述によってえられた粒子表面が正又は負に荷

電し、かつ均一に被覆された複合体粒子の分散液に、この複合体粒子より小さく、かつ反対に荷電した無機質粒子又は高分子粒子の分散液を添加し、ゆるやかに攪拌混合すればよい。

この操作を繰り返すことにより、より多層に被覆した複合体粒子がえられる。

〔効果〕

本発明によって均一に被覆された複合体粒子がえられる生成機構については、コア粒子の表面電荷とシェル形成用粒子の反対電荷との静電的相互作用によるものと思われるが、普通反対電荷に荷電した分散液同士を混合すると、凝集沈殿を起こすものであるが、本発明によるときわめて均一に被覆された複合体粒子が凝集することなく安定に個々に分散した分散液がえられ、粒子の比重などによって沈降することがあっても、軽く振盪するだけで容易に再分散させることができる。又、被覆はきわめて強固であり数度の水洗によってもシェル形成用粒子が殆んど脱離することがないというすぐれた効果を示す。

これは加え合わすコア粒子とシェル形成用粒子の粒子数比(R)を限定したことによるものである。

複合体粒子の完成後は、コア粒子と付着した粒子の電荷を異符号に保ちさえすれば殆んど脱離することがなく、付着粒子の電荷で安定化された複合体粒子の安定な分散系となる。

つぎに製造例、実施例、比較例をあげて本発明を説明する。

製造例 1

攪拌器、還流冷却器、滴下漏斗、温度計を備えた容量 2ℓ の四ツ口フラスコ中に水 36.1g、28% アンモニア水 280.4g、エタノール 793gを加えて攪拌したのち、58.3g のオルトケイ酸エチルを加え30分間攪拌した。ついで 466.6g のオルトケイ酸エチルを添加攪拌後、透析して固形分 19.2%、平均粒子径 1.59 μm のシリカコロイド水性分散液をえた。

製造例 2

製造例 1 で用いたものと同様の四ツ口フラス

コ中に水 1750g、ジエチルアミノエチルメタクリレート 17.5g を入れ、この混合液の pH が 1.2 になるように塩酸を加える。ついでスチレン

158.6g、過硫酸カリウム 3.5g を入れ、窒素置換後、70℃まで昇温し、6時間重合反応を行なった。冷却後、凝集塊を除去し、透析して固形分 9.8%、平均粒子径 0.25 μm のラテックスをえた。

製造例 3

製造例 1 で用いたものと同様の四ツ口フラスコ中に水 1512g、アクリルアミド 14g、ジメチルホルムアミド 168g、塩化ナトリウム 4g、過硫酸カリウム 6g を入れ、窒素置換後 70℃まで昇温し、1時間重合反応を行なった。ついでスチレン 280g を添加し、70℃で 4 時間重合反応を行ない、つぎにジエチルアミノエチルメタクリレートを 14g 加え、さらに 1 時間重合反応を行なった。冷却後、凝集塊を除去し、透析し平均粒子径が 1.8 μm のラテックスをえた。

製造例 4

製造例 1 で用いたものと同様の四ツ口フラスコ中に水 1440g、スチレン 130g、過硫酸カリウム 0.12g を入れ、70℃まで昇温し、8 時間重合反応を行なった。冷却後、凝集塊を除去し、透析して平均粒子径が 0.44 μm のラテックスをえた。

製造例 5

製造例 1 で用いたものと同様の四ツ口フラスコ中に水 1300g、ジエチルアミノエチルメタクリレート 93g、スチレン 52g、ラテムル K-180 (花王石鹼製のカチオン性重合性乳化剤) 18.5g を入れ、80℃まで昇温し、V-50 (和光純薬工業製、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩の商品名) の 5%水溶液 30g を入れ、5 時間重合反応を行なった。冷却後、凝集塊を除去し、平均粒子径 0.06 μm のラテックスをえた。

製造例 6

製造例 1 で用いたものと同様の四ツ口フラスコ中に水 1400g、スチレン 70g、メチルメタク

リレート 70g、コータミン 86P コンク (花王石鹼製のカチオン乳化剤) 12g を入れ、70℃まで昇温し、V-50 の 5%水溶液 28g を加えて、6 時間重合反応を行なった。冷却後、凝集塊を除去し、粒子径 0.1 μm のラテックスをえた。

製造例 1 ~ 6 の粒子について、pH と電荷の関係は第 1 表の通りであった。

[以下余白]

第 1 表

電 荷	製造例 6	⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕
	製造例 5	⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕
	製造例 4	⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕
	製造例 3	⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕
	製造例 2	⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕
	製造例 1	⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕ ⊕
	p H	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

実施例 1

製造例 1 でえたシリカコロイド分散液を水で 5%に希釈し、その 2.0g をとり、塩酸で pH を 6 に調整し、緩やかに攪拌した。この希釈コロイド分散液は負に帯電していた。別に製造例 2 でえたラテックスを水で 2%に希釈し、塩酸で pH を 6 に調整した。この希釈ラテックスは正に帯電していた。

この希釈ラテックスの 1.74g を、前記の希釈コロイド分散液に徐々に加え、緩やかに攪拌して、無機質粒子が高分子粒子で均一に被覆された複合体粒子の分散液をえた。この分散液は正に帯電していた。このときの、粒子数比(R) は N の約 100%に当る。

顕微鏡で観察すると、シリカコロイドの粒子表面が充分均一にラテックス粒子で覆われており、静置により沈降しても軽く振盪するだけで容易に再分散した。

実施例 2

製造例 3 でえたラテックスを水で 10% に希釈

し、塩酸でpHを5に調整した。この希釈のラテックスは正に帯電していた。

別に平均粒子径 $0.015\mu\text{m}$ のスノーテックス0 (日産化学工業株式製のシリカゾル) の10% 分散液をpH5に調整した。このスノーテックス分散液は負に帯電していた。この分散液 0.42gを、前記の希釈ラテックス10g に添加し、緩やかに攪拌して、高分子粒子が無機質粒子で均一に被覆された複合体粒子の分散液をえた。このとき、粒子数比(R) はN の約80% に当る。走査型電子顕微鏡で観察すると、ラテックス粒子表面がシリカ粒子で充分均一に覆われており、静置により沈降しても軽く振盪するだけで容易に再分散した。

実施例 3

平均粒子径が $0.015\mu\text{m}$ のスノーテックス0 の10% 分散液をpH4に調整した。このスノーテックス分散液は負に帯電していた。このスノーテックス分散液 0.19gを実施例1でえた正に帯電しているシリカコロイド/ラテックス複合体粒

質粒子で均一に被覆された複合体粒子の分散液をえた。

顕微鏡で観察すると、ラテックス粒子表面が酸化チタン粒子で充分均一に被覆されており、静置により沈降しても軽く振盪するだけで容易に再分散した。

実施例 5

実施例1において、希釈ラテックスとともに0.1モル/lの硫酸カリウム水溶液1gを添加した以外は、実施例1と同様に行なって、無機質粒子が高分子粒子で均一に被覆された複合体粒子の分散液をえた。

静置により沈降しても軽く振盪するだけで容易に再分散した。顕微鏡で観察すると、シリカコロイド粒子の表面がきわめて密にラテックス粒子で覆われていた。この複合体粒子を沈降させて採取し、示差熱分析法によりシリカとラテックス樹脂の比率を調べたところ、実施例1でえたものよりも約10% 多くラテックス樹脂が検出された。これは硫酸カリウムの作用によるも

子の分散液10g に徐々に添加し、緩やかに攪拌して、高分子粒子で均一に被覆された無機質粒子をさらに無機質粒子で均一に被覆した多層複合体粒子の分散液をえた。

この分散液を電気泳動装置で電荷を測定すると添加したシリカコロイドと同じ負の電荷を示し、多層複合体粒子が生成していることを証明した。静置により沈降しても軽く振盪するだけで容易に再分散した。

実施例 4

製造例3でえたラテックスを水で10% に希釈し、pHを 6.5に調整した。この希釈ラテックスは正に帯電していた。

別に酸化チタンJR (帝国化工株式製の平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ のルチル型酸化チタン) をボールミルで水に分散させて5%の水性分散液を作り、pHを 6.5に調整した。この分散液は負に帯電していた。

この分散液47g を前記の希釈ラテックス10g に添加し、緩やかに攪拌して高分子粒子が無機

のと考えられる。

実施例 6

製造例4でえたラテックスを水で5%に希釈し、塩酸でpHを5に調整した。このラテックスは負に帯電していた。

別に製造例2でえたラテックスを水で5%に希釈し、塩酸でpHを5に調整した。このラテックスは正に帯電していた。

この正に帯電しているラテックス76g と、前記の負に帯電しているラテックス10g を混合し、緩やかに攪拌して、高分子粒子が高分子粒子で均一に被覆された複合体粒子の分散液をえた。

えられた複合体粒子を電気泳動装置で測定すると正の電位を有しており、顕微鏡では小さいラテックス粒子が大きいラテックス粒子を充分均一に被覆しているのが観察された。

実施例 7

製造例1でえたシリカコロイド分散液を、水で5%に希釈し、その100gをとり塩酸でpHを7に調整した。この希釈コロイド分散液は負に帯電

していた。

別に製造例5でえたラテックスを水で2%に稀釈し、水酸化ナトリウムでpHを7に調整した。この稀釈ラテックスは正に帯電していた。この稀釈ラテックス32.8gを前記の稀釈コロイド分散液に徐々に加え、緩やかに攪拌して、無機質粒子が高分子粒子で均一に被覆された複合体粒子の分散液をえた。このときの粒子数比(R)はNの約200%に当る。

えられた複合体粒子を走査型電子顕微鏡で観察すると、シリカ粒子表面がラテックス粒子で充分均一に被覆されており、静置により沈降した複合体粒子は軽く振盪するだけで容易に再分散した。

比較例1

実施例1において、系のpHを9に調整した以外は、実施例1と同様に行なった。このとき、シリカコロイドは負に帯電しており、ラテックスも負に帯電していた。

混合液中には、シリカコロイド、ラテックス

ともにそれぞれ個々に分散しており、シリカ粒子をラテックスで被覆したものは見られなかった。

比較例2

実施例1において、稀釈ラテックスの添加量1.74gを0.35gに変えた以外は、実施例1と同様に行なった。このときの粒子数比(R)はNの約20%であった。

顕微鏡で観察すると、シリカコロイドとラテックスとが凝集して大きい凝集塊が多く生成しており、シリカ粒子をラテックス粒子で均一に被覆したものは殆んど見られなかった。

比較例3

実施例7において、使用した稀釈ラテックス32.8gの代りに、製造例6でえたラテックスを水で2%に稀釈し、水酸化ナトリウムでpHを7に調整した稀釈ラテックス57.8gに変えた以外は、実施例7と同様に行なった。この時、シリカコロイドは負に、ラテックスは正に帯電していた。混合後の粒子を走査型電子顕微鏡で観察すると、

シリカ粒子表面をラテックス粒子が10~20個程度覆っているものも見られたが、殆んどシリカ粒子には数個のラテックスが被覆しているにすぎなかった。

実施例および比較例について、製造諸元と結果をまとめると第2表の通りである。

[以下余白]

第 2 表

	粒 徑 (μm)	実 施 例								比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7		1	2	3
コ ア 粒 子	シリカ ¹⁾ P(St/AM/DEAM) P(St)	1.59 1.8 0.44	⊕	⊖	⊕	⊖	⊖	⊖		⊖	⊖	⊖
成 一 用 次 粒 子 シ ェ ル 形	シリカ ²⁾ P(St/DEAM/重合性 乳化剤) P(St/NMA、86p) P(St/DEAM) 酸化チタンIR	0.015 0.06 0.10 0.25 0.30	⊖			⊕	⊕	⊕		⊖	⊕	⊕
形 二 成 次 用 シ ェ ル	シリカ ²⁾	0.015		⊖								
(R)/N	一次シェルの形成用粒子/ コア粒子	1	0.6	1	0.7	1	1.5	2		1	0.2	2
	二次シェルの形成用粒子/ 二次コア粒子			1.5								
pH		8	5	4	6.5	6	5	7				7
電 解 質						K ₂ SO ₄						
複 合 体 粒 子 の 形 成 (均 一 性)		良	良	良	良	良	良	良		生 成 せ ず	大 き い 凝 集 体	ず 殆 ん ど 生 成 せ
複 合 体 粒 子 の 再 分 散 性 (密 着 性)		良	良	良	良	良	良	良				

(注)

シリカ¹⁾: 製造例1の粒子
P(St/AM/DEAM): 製造例3の粒子
P(St): 製造例4の粒子
シリカ²⁾: スノーデックス0
P(St/DEAM/重合性乳化剤): 製造例5の粒子
P(St/NMA、86p): 製造例6の粒子
P(St/DEAM): 製造例2の粒子
⊕、⊖は粒子の電荷を示す。

4 図面の簡単な説明

第1図と第2図は、コア粒子1ヶの表面を最も密に被覆するに要するシェル形成用粒子の数Nの算出を説明する図面であるが、第1図の点線が1回転した面積がPであり、第2図はシェル形成用粒子1ヶ当りの占める面積Qを示す。

第3図は、均一に被覆された複合体粒子の模型図であり、第4図は、疎らに被覆された複合体粒子の凝集状態を示す。

なお、図面において用いられている符号において、1はコア粒子であり、2はシェル形成用粒子である。又、⊕は正電荷を示し、⊖は負電荷を示す。

図 1

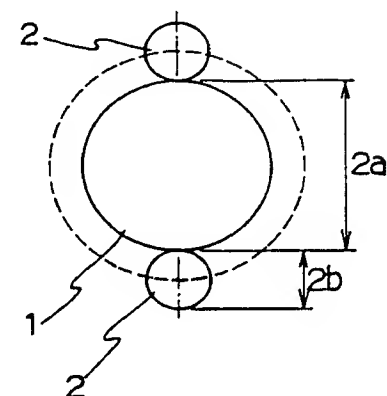
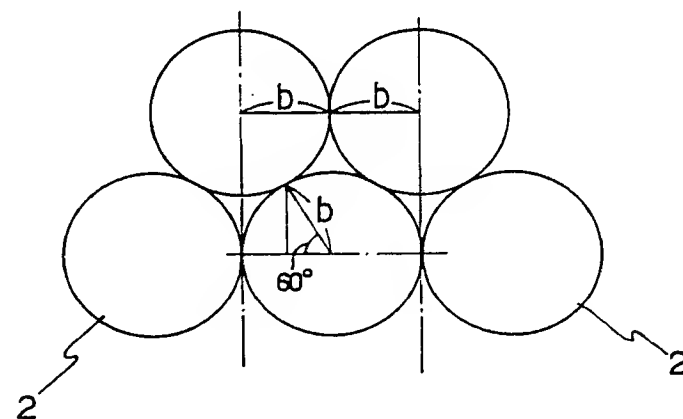


図 2

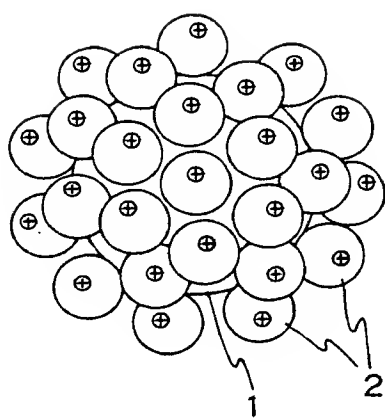


特許出願人
代理人弁理士

ヘキスト合成株式会社
朝日奈宗太 ほか1名



才 3 ☒



才 4 ☒

